I.

Ueber das Einwirkungsprodukt von Alkali

auf

substituirte Hydrazine der aromatischen Reihe.

II.

Ueber die Bildung von Diphenylderivaten

bei Einwirkung von

Kupferchlorür auf o-Nitrodiazobenzolparasulfosäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde.

Vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Emil Braunschweig

aus Basel.

Basel

L. Reinhardt, Universitäts-Buchdruckerei

1895.

I.

Ueber das Einwirkungsprodukt von Alkali

auf

substituirte Hydrazine der aromatischen Reihe.

II.

Ueber die Bildung von Diphenylderivaten

bei Einwirkung von

Kupferchlorür auf o-Nitrodiazobenzolparasulfosäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde.

Vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Emil Braunschweig

aus Basel.

Basel

L. Reinhardt, Universitäts-Buchdruckerei

1895.

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet.

Es möge mir an dieser Stelle gestattet sein, meinen verehrten Lehrern, Herrn Professor **Piccard** für das rege Interesse, mit dem er meine Studien verfolgte, sowie Herrn Professor **Nietzki** für den bewährten Rath, den er mir während der Ausführung dieser Arbeit stets ertheilte, meinen besten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0060

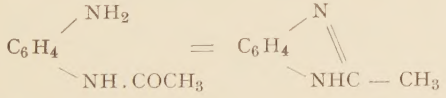
I. Teil.

Ueber das Einwirkungsprodukt von Alkali auf substituirte Hydrazine der aromatischen Reihe.

Einleitung.

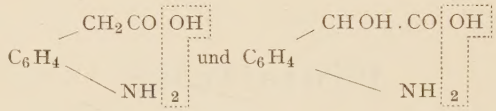
Es ist für die Ortho-Substitutionsprodukte des Benzols und seiner Homologen sehr charakteristisch, dass sie grosse Neigung zeigen, Kondensationen einzugehen; häufig dient ja gerade diese Eigenschaft dazu, Disubstitutionsprodukte der aromatischen Reihe als Ortho-Verbindungen zu erkennen, indem in diesem Punkte die Ortho-Verbindungen scharf von den Meta- und Para-Derivaten unterschieden sind.

Seitdem nun Ladenburg vor ca. 20 Jahren die Aufmerksamkeit auf dieses Verhalten der Ortho-Verbindungen gelenkt hat, haben wir viele Reaktionen kennen gelernt, wo aus Ortho-Substitutionsprodukten durch Abspaltung von Wasserstoff, Wasser, Ammoniak u. s. f. zum Theil höchst interessante Körper entstehen. Solche Kondensationsvorgänge können sowohl zwischen getrennten Molekülen als auch innerhalb eines Moleküls eintreten; wir wollen jetzt nur einige Beispiele letzterer Art erwähnen. So ist eine typische Reaktion der Ortho-Verbindungen die Bildung der Aethenyl- oder Anhydro-Basen, die aus den monoacetylirten Diaminen durch Abspaltung von Wasser entstehen; z. B.:

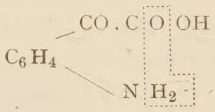


Der Bildung der Laktone analog ist die Entstehung der von Bayer entdeckten Laktame und Laktime. Dieselben werden erhalten, wenn aus phenylirten Fettsäuren, die in der Ortho-Stellung eine Amidogruppe enthalten, 1 Molekül Wasser abgespalten wird.

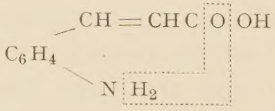
Als Beispiele von Laktamen seien genannt das Oxindol und das Dioxindol; ersteres entsteht aus der o-Amidophenylessigsäure, letzteres aus der o-Amido-Mandelsäure (o-Amidophenylglycolsäure)



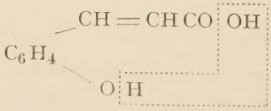
Im Isatin haben wir hingegen ein Laktim; dasselbe entsteht aus der Isatinsäure (o-Amido-Benzoylameisensäure)



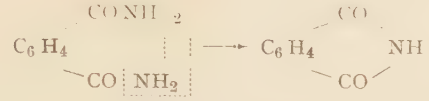
An diese Reaktionen schliesst sich die Darstellung des Carbostyrils und des Cumarins an. Das Carbostyril, das als α-Oxychinolin aufzufassen ist, entsteht aus der o-Amido-Zimmtsäure nach der für die Laktime charakteristischen Reaktion



Das Cumarin, ein Lakton, derivirt von der Cumarsäure (o-Oxyzimmtsäure)

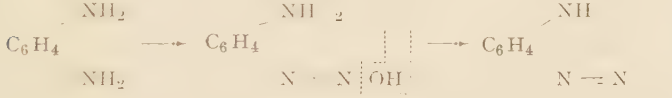


Ein Fall, wo Ammoniak austritt, liegt vor in der Bildung des Phtalimids aus Phtalsäurediamid.



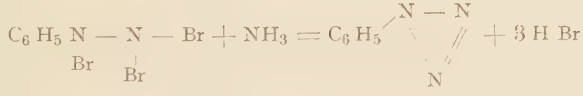
Dieser Reaktion ganz analog ist die Bildung des Sacharins (o-Sulfobenzoësäureimid)

Behandelt man ein o-Diamin mit salpetriger Säure, so bildet sich zunächst ein primärer Diazokörper, aus dem dann eine Azimido-Verbindung erhalten wird, z. B.:



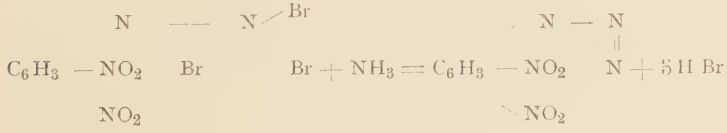
Phenylazimid. Azimidobenzol

Aus dem Perbromid des Diazobenzols erhält man mit Ammoniak unter Abspaltung von Bromwasserstoff das Diazobenzolimid:

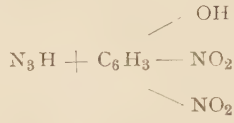


eine phenylierte Stickstoffwasserstoffsäure.

In analoger Weise kommt man von einem Dinitrodiazobenzolperbromid zu einem Dinitrodiazobenzolimid:



Dieses substituirte Diazobenzolimid lässt sich durch Alkali spalten in Stickstoffwasserstoffsäure und Dinitrophenol:



Diese Reaktion ist bei dem nicht substituirten Diazobenzolimid unausführbar. Wir dürfen wohl annehmen, dass durch die Einführung der Nitrogruppen der Zusammenhang des stickstoffhaltigen Komplexes mit dem übrigen Molekül gelockert wurde.

Nietzki führte in das Phenylhydrazin $C_6H_5NH-NH_2$ eine Nitro- und Sulfogruppe ein, indem er hoffte, durch den lockernden Einfluss dieser Gruppen eine Abspaltung des typischen Hydrazins NH_2-NH_2 vermittelst Kali bewirken zu können, und man hätte erwarten dürfen, dass dieser Prozess, der das direkte Analogon zu der Ablösung der Stickstoffwasserstoffsäure aus den Nitrodiazobenzolen gewesen wäre, sich ohne Schwierigkeiten hätte vollziehen lassen.

Um obiges Hydrazin zu erhalten, geht man am einfachsten von der Nitrosulfanilsäure aus, die man dann diazotirt und durch Reduktion in das Hydrazin überführt. In Wirklichkeit verläuft jedoch die Einwirkung von Alkali auf dieses Hydrazin anders.

Grandmougin, der die Versuche von Nietzki wiederholte, gelang es, ein Produkt zu fassen, dessen Eigenschaften von denen des Ausgangsmaterials verschieden, das aber nicht das erwartete Hydrazin war.

Wie ich im experimentellen Theile zeigen werde, haben wir bei der Einwirkung des Alkali auf das substituirte Hydrazin einen Kondensationsvorgang zwischen zwei in der Ortho-Stellung befindlichen Gruppen anzunehmen; diese Reaktion reiht sich also an die oben beschriebenen Kondensationsvorgänge an.

Herr Dr. Grandmougin hatte die Liebenswürdigkeit, die eingehende Untersuchung dieser Verhältnisse mir zu überlassen.

Experimenteller Theil.

Das Hydrazin der Ortho-Nitrosulfanilsäure wurde nach der von R. Nietzki und Ed. Lerch*) vor einigen Jahren beschriebenen Methode erhalten. Als Ausgangsmaterial diente Ihnen die o-Nitrodiazobenzolparasulfosäure. Diese wurde in wässeriger Suspension in die beständig unter 0° gehaltene Lösung von 40 Theilen Zinnchlorür und 50 Theilen 35prozentiger Salzsäure gegossen.

Bei dieser Operation muss darauf geachtet werden, dass die Temperatur der Zinnchlorürlösung nur wenig über 0° steigt. Das in der Flüssigkeit sich ausscheidende Hydrazin wurde abfiltrirt, mit wenig Wasser gewaschen, getrocknet und direkt zur weiteren Verarbeitung angewandt. Werden nun 22 gr dieses Hydrazins mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt, dann 110 ccm 30prozentige Natronlauge zugesetzt, so löst sich das Hydrazin unter bedeutender Erwärmung. Anfangs ist geringe Stickstoffentwicklung aus dem nicht umgewandelten Theil der Diazoverbindung bemerkbar. Die missfarbige braune Lösung wird sodann auf dem Wasserbade eine zeitlang erwärmt und noch warm abfiltrirt.

Nach längerem Stehen krystallisirt ein Körper in langen, feinen, weissen Nadeln aus. Ist die Lösung ziemlich konzentrirt, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei prachtvoller Krystalle, der abgesaugt und mit wenig Wasser und verdünntem Alkohol gewaschen wird. Der Rückstand wird mit verdünntem Alkohol angerührt, um alle Natronlauge zu entfernen, nochmals abfiltrirt, ausgewaschen und zum Schluss aus ziemlich kon-

*) Bericht der deutschen chemischen Gesellschaft XXI. 3222.

zentrirtem Alkohol umkrystallisirt. Arbeitet man in der angegebenen Weise, so lohnt das Aufarbeiten der Mutterlaugen kaum.

Diese Operation wurde, wie in der Einleitung schon angedeutet, von Nietzki und Grandmougin ausgeführt, in der Vermuthung, dass das Hydrazin sich bilden würde. Das Resultat entsprach aber nicht den Erwartungen. Dr. Grandmougin schreibt in der mir freundlichst überlassenen genauen Untersuchung der Reaktionsprodukte:

> »Wird mit der konzentrirten Lauge bis zur Trockne abdestillirt, so ist weder Hydrazin noch Ammoniak im Destillat vorhanden und aus dem Rückstand lässt sich das Einwirkungsprodukt wiedererhalten. Dies lässt vermuthen, dass sämmtlicher Stickstoff noch in der neugebildeten Substanz vorhanden ist.«

Der neue Körper ist in Wasser leicht löslich, wird durch Kochsalz wieder krystallinisch ausgeschieden; in absolutem Alkohol ist er hingegen fast unlöslich. Zur Reindarstellung wird er in verdünntem Alkohol nochmals umkrystallisirt. Im Schmelzröhrchen tritt gegen 200° C. Bräunung ein.

Zur Analyse wird der Körper bei ca. 100° C. getrocknet, wobei sein Gewicht in Folge eines Verlustes an Krystall-Alkohol beträchtlich abnimmt.

Die Analysen zweier auf verschiedene Art gereinigter Substanzen führten zu folgenden Zahlen:

I. 0,1816 gr Substanz lieferten 0,1725 gr Kohlensäure und 0,0357 gr Wasser.

II. 0,2086 gr Substanz lieferten 0,1982 gr Kohlensäure und 0,0431 gr Wasser.

III. 0,2794 gr Substanz lieferten 36,8 ccm Stickstoff bei 20° C. und 740 mm Barometerstand.

IV. 0,1738 gr Substanz lieferten 0,1487 gr Baryumsulfat.

V. 0,1784 gr Substanz lieferten 0,0906 gr schwefelsaures Natron.

Auf empirischem Wege berechnet, ergiebt sich aus diesen Zahlen folgendes Atomverhältniss:

C = 6,00
H = 6,30
N = 2,93
S = 1,00
Na = 1,97
O = 5,00.

Da die Analyse ausser den drei Sauerstoffatomen der Sulfogruppe noch auf zwei Sauerstoffatome schliessen liess, so konnte möglicherweise noch die Nitrogruppe vorhanden sein: jedoch die Gegenwart des zweiten Natriumatoms und ein Reduktionsversuch mit negativem Ausgang überzeugte vom Gegentheil.

Die Analyse der mit Zinnchlorür und Salzsäure reduzirten Substanz ergab folgende Zahlen:

0,1440 gr Substanz lieferten 0,1245 gr Kohlensäure und 0,0301 gr Wasser.

Berechnet für:

277	247
a) $C_6H_5N_3S$, Na_2O_5	b) $C_6H_7N_3S$, Na_2O_3
C = 25,99 %	29,55 %.

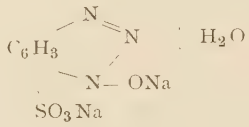
Gefunden:

C = 25,48 %.

Die Nitrogruppe ist nicht mehr vorhanden: von den fünf durch die Analyse nachgewiesenen Sauerstoff-Atomen sind drei an der Sulfogruppe gebunden: das eine ist als Hydroxylgruppe im Molekül vorhanden und das letzte in Form von Krystallwasser. Es ergiebt sich somit:

Berechnet für:	Gefunden:					
$C_6H_5N_3O_5S, Na_2$	I.	II.	III.	IV.	V.	
C = 25,99 %	25,91	25,90	—	—	—	%
H 1,80 »	2,29	2,18			—	»
N = 15,16 »	—	—	15,00	—	—	»
S = 11,55 »	—	—	—	11,75	—	»
Na = 16,60 »	—	—	—	—	16,45	»

was folgender Formel entsprechen würde:



Ausgehend von dem Natriumsalz versuchte ich nun die freie Säure zu erhalten. Eine Probe wurde zu diesem Zwecke gelöst und mit Salzsäure auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt, darauf die noch warme Lösung abfiltrirt. Alsbald krystallisirten aus der stark sauren Flüssigkeit haarfeine weisse Nadeln aus, die in Wasser schwerer, in Alkohol leichter löslich sind als das Ausgangsmaterial.

Zur Analyse wurden die Krystalle aus Alkohol umkrystallisiert und bei 140° C. getrocknet. Eine Probe auf dem Platinblech hinterliess einen Rückstand, der an seiner Flammenfärbung und Zerfliesslichkeit als Natriumsalz erkannt wurde. Es ist bis zu einem gewissen Grade erklärlich, dass von den zwei Atomen Natrium nur das eine an der Hydroxylgruppe befindliche herausgenommen wird, das andere aber an der stark sauren Sulfogruppe gebunden bleibt, denn bekanntlich sind die freien Sulfosäuren in vielen Fällen schwer zu erhalten. So ergab auch ein zweiter Versuch, wobei mit konzentrirter Säure das Natronsalz auf dem Wasserbade bis zur Trockene eingedampft wurde, dasselbe Resultat.

Die Natriumbestimmung derselben ergab mir folgende Zahl, die, meiner Erwartung entsprechend, auf die Formel:

$C_6H_6N_3SNaO_5$ stimmt.

0,1638 gr Substanz lieferten 0,0448 gr Na_2SO_4.

Berechnet:	Gefunden:
9,01 %	8,88 %.

Ein Acetylderivat konnte ich nicht erhalten. Bei dreistündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid erhielt ich nach Verjagen der überschüssigen Essigsäure einen in allen Eigenschaften dem Ausgangsmaterial ähnlichen Körper.

Eine Lösung von Chlorbaryum fällt ein in kaltem Wasser schwer lösliches Barytsalz; ebenso wird durch Silbernitratlösung ein schwer lösliches Silbersalz gefällt. Beide Salze fallen krystallinisch aus. Dieselben wurden einstweilen nicht näher untersucht.

Es wurde nun der Versuch gemacht, aus dem Hydrazin des Ortho-Nitranilins zu einem entsprechenden Derivate zu gelangen.

Nach Annahme obiger Zusammensetzung musste der neue Körper dann ein Derivat des Azimidobenzols sein, was die Klarlegung der Konstitution sehr erleichtern würde.

Das Hydrazin des Ortho-Nitranilins wurde nach der Vorschrift von Bischler*, dargestellt. Derselbe erhielt den Körper, indem er die Diazo-Verbindung des o-Nitranilins mit Zinnchlorürlösung bei niedriger Temperatur reduzirte. Das sich ausscheidende Zinndoppelsalz des o-Nitrophenylhydrazinchlorhydrats wird zur Reinigung aus heissem Wasser umkrystallisirt. Da mir zur Ausführung meiner Versuche die freie Base diente, so wurde das Zinn aus obiger Verbindung mit Schwefelwasserstoff ausgefällt.

Die filtrirte Lösung liefert schöne Krystalle des salzsauren o-Nitrophenylhydrazins. Die freie Base kann aus diesem Salz mit essigsaurem Natrium als rothe Nadeln rein und quantitativ abgeschieden werden.

Es möge hier erwähnt sein, dass schon Bischler bei seiner Arbeit über dieses Hydrazin die Einwirkung und Umwandlung desselben mit verdünntem Alkali erwähnt, jedoch keiner näheren Untersuchung unterzog. Ich verfuhr zunächst folgendermassen:

Zwei Gramm der Hydrazinbase wurden mit ca. 15 ccm 30prozentiger Natronlauge gelinde auf dem Wasserbade er-

*) Bericht der deutschen chemischen Gesellschaft XXII. 240, 2801.

wärmt, und da sich bei dieser Konzentration nach längerem Stehen nichts ausschied, die gelbbraun gefärbte Flüssigkeit noch mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Die so erhaltene alkalische Flüssigkeit neutralisirte ich nun mit Essigsäure.

Die Substanz konnte darauf dem Reaktionsgemisch durch Aether entzogen werden. Nach Entfernung des Aethers durch Verdampfen wurde der Rückstand in heissem Wasser gelöst und stehen gelassen, wobei sich farblose Krystalle abschieden. Wiederholtes Umkrystallisiren lieferte einen Körper vom Schmelzpunkt 157° C. Auf dem Platinbleche stark erhitzt, verpufft er.

Die Substanz reagiert sauer, da sie mit Alkali Salze bildet; auch hier rührt diese Eigenschaft von einer im Molekül anzunehmenden Hydroxylgruppe her. Eine Analyse der bei 100° C. getrockneten Krystalle führten mich zu folgenden Zahlen:

0,0947 gr Substanz lieferten 0,1826 gr Kohlensäure und 0,0394 gr Wasser.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_5N_3O$	
C = 52,55	52,58
H = 5,10	4,6.

Bei obigem Darstellungsverfahren war die Ausbeute eine sehr schlechte. Ich machte daher Versuche, statt mit Kalilauge mit Ammoniak zu operiren, eine Methode, die sich bei diesem Hydrazin als sehr vortheilhaft erwies, beim sulfonirten jedoch, wohl der stark sauren Eigenschaften der Sulfogruppe halber, bei normalen Bedingungen nicht ausführbar war.

1 gr Hydrazinbase wurde mit ca. 20 gr Ammoniakwasser angerührt und auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem alles gelöst ist und die von dem Hydrazin anfangs rötliche Färbung der Flüssigkeit in eine gelblich braune umgeschlagen hat, wird die Flüssigkeit zur Trennung von geringen Verunreinigungen filtrirt, das überschüssige Ammoniak vertrieben und die Flüssig-

keit ziemlich stark eingedampft. Auch hier krystallisirt aus der alkalischen Lösung nichts. Wird nun letztere mit überschüssiger Saure versetzt, so schiessen in der warmen Flüssigkeit prachtvolle Krystalle aus, welche in allen Eigenschaften den oben beschriebenen entsprachen. Die Ausbeute bei dieser Darstellungsart ist sehr gut.

Die Analyse der aus Alkohol und Wasser umkrystallisirten, bei 120° C. getrockneten Substanzen ergaben:

I 0,0947 gr Substanz lieferten 0,1826 gr Kohlensäure und 0,0394 gr Wasser.

II. 0,1235 gr Substanz lieferten 0,2367 gr Kohlensäure und 0,0503 gr Wasser.

III. 0,1230 gr Substanz lieferten bei 16° C. und 737 mm Druck 32,4 ccm Stickstoff.

Bei der empirischen Berechnung wurde folgende Bruttoformel erhalten:

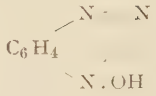
$$\left.\begin{array}{l} C = 6{,}5 \\ H = 6{,}8 \\ N = 3{,}4 \\ O = 1 \end{array}\right\} C_6 H_6 N_3 O.$$

Vergleichen wir diese Formel mit der des sulfonirten Körpers, so ist auf den ersten Blick eine Analogie erkennbar. Auch wird durch letztere die Annahme der Zerstörung der Nitrogruppe bestätigt, indem wir hier im ganzen Molekül nicht mehr zwei Sauerstoffatome, sondern nur noch eines vorfinden.

Oben angeführte, gefundene Analysenzahlen führten zu folgenden Prozentzahlen:

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_6 H_5 N_3 O$	I.	II.	III.
C = 52,59 %	52,58	52,27	— %
H = 3,70 »	4,62	4,52	— »
N = 31,11 »	—	—	31,12 »

Die Konstitution kann folgendermaassen angenommen werden:



Ein Acetylderivat wurde nicht erhalten. Nach längerem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid erhielt ich wieder das Ausgangsmaterial vom Schmelzpunkt 157° C.

Das Silbersalz konnte beim Eingiessen der heissen, wässrigen Lösung in überschüssige Silbernitratlösung erhalten werden, jedoch nur als flockiger Niederschlag, der sich bei der Analyse nicht als rein und einheitlich erwies. Das Salz verpufft bei ca. 215° C.

Darstellung des Bleisalzes.

Da das Silbersalz seiner Unlöslichkeit halber nicht umkrystallisirt werden konnte, so wurde versucht, ein Bleisalz zu gewinnen. Eine heisse, wässrige Lösung der Substanz (Schm.-P. 157° C.) wurde in eine heisse, wässrige Lösung von Bleizucker langsam eingegossen. Sofort schied sich das schwer lösliche Bleisalz in glänzenden Blättchen aus. Es ist in heissem Wasser wenig, in kaltem unlöslich, doch ist dasselbe durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser in analysenreinem Zustande erhältlich. Das Bleisalz verpufft im Schmelzröhrchen bei 270° C. unter ziemlich heftigem Knall.

Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Körpers entsprach der Formel:

$$(C_6 H_4 N_3 O)_2 Pb.$$

I. 0,1546 gr Substanz lieferten 0,1712 gr Kohlensäure und 0,0306 gr Wasser.

II. 0,2146 gr Substanz lieferten 31,7 ccm Stickstoff bei 15° C. und 743,5 mm Druck.

III. 0,3393 gr Substanz lieferten 0,2153 gr $Pb.SO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:			
$(C_6 H_4 N_3 O)_2 Pb = 475$	I.	II.	III.	IV.
C = 30,31 %	30,20	—	—	— %
H = 1,68 »	—	2,19	—	— »
N = 17,68 »	—	—	17,36	— »
Pb = 43,57 »	—	—	—	43,34 »

Das nun in grösserer Menge dargestellte Bleisalz sollte mir als Ausgangsmaterial für die Darstellung eines Aethers dienen.

Die Einwirkung des Jodäthyls geschieht bei dem Bleisalz schwieriger und erst beim längeren Erhitzen unter Druck konnte ich ein Produkt in genügender Menge erhalten.

5 gr Jodäthyl und 1 gr Bleisalz wurden im Rohr bei 180—200° C. ca. 10 Stunden lang erhitzt. Bei nachheriger Besichtigung der Röhre zeigte sich eine tief braun-violette Lösung neben ausgeschiedenem Jodblei. Nachdem die Lösung vom überschüssigen Jodäthyl durch Abdestilliren befreit war, erstarrte der Rückstand beim Erkaltenlassen zu einer violettschimmernden Krystallmasse, welche schon unter Wasser bei ca. 70° C. schmilzt. Die Krystalle lösen sich in viel heissem Alkohol auf und fallen in schönen, glitzernden Nadeln oder Blättchen — je nach Befördern der Krystallisation — in der Kälte fast vollständig wieder aus.

Schon beim Erwärmen war freies Jod durch Entweichen violetter Dämpfe und durch den Geruch erkennbar. Die Eigenschaften liessen auf ein Perjodid schliessen. Das Jod ist in diesen Verbindungen im Molekül bekanntlich sehr labil, und so zeigen auch verschiedene Analysen nach dem jeweiligen Umkrystallisiren eine Differenz im Jodgehalt von einigen Prozenten. Es war deshalb unmöglich, von diesem veränderlichen Produkte einen Schluss auf die Konstitution zu ziehen.

Es blieb mir nun, um zu einem einheitlichen Körper zu gelangen, nur der eine Weg übrig, nämlich das Jod aus der Verbindung zu entfernen. Es war dies auf verschiedene Art — auf demselben Prinzip beruhend — möglich. Gute Ausbeute erhielt ich bei der Entjodung mittelst Silbersalzen, wie Silberoxyd und Chlorsilber. Bei dem hohen Jodgehalt war es zweckmässig, neben diesen noch metallisches, mit Zink gefälltes Silber zuzufügen, um das durch das Jod freiwerdende Chlor zu binden und so störende Einwirkung auf das Produkt zu verhindern In allen Fällen erhielt ich denselben Körper. Bringt man das in Alkohol gelöste Jodid zu der unter stetigem

Schütteln in Suspension gehaltenen Silberverbindung, so verschwindet die violette Färbung des Jodids momentan, und gleichzeitig findet Ausscheidung von Jodsilber statt. Die Flüssigkeit wird mit wenig Salzsäure angesäuert und filtrirt.

Im Filtrat findet auch bei stärkerer Konzentration keine Ausscheidung von Krystallen statt. Es hinterblieb eine leicht zerfliessliche Masse. Versetzt man nun diese schwach sauer gemachte, wässrige Lösung von entjodetem Produkte mit einigen Tropfen Platinchlorid, so fällt sofort ein krystallinischer Niederschlag eines Platindoppelsalzes aus. In heissem Wasser ist dasselbe löslich, in kaltem sehr wenig. Das Salz schmilzt bei ca. 260° C. Für die Bereitung von Analysenmaterial wurde dasselbe aus Wasser umkrystallisirt, indem die wässrige Lösung des Salzes in eine Lösung von Platinchlorid eingegossen wurde, um so einer etwaigen Zersetzung des Platinsalzes vorzubeugen. Die Substanz, bei 100° C. getrocknet, lieferte folgende Zahlen:

I. 0,1639 gr Substanz lieferten 0,1859 gr Kohlensäure und 0,0665 gr Wasser.

II. 0,1766 gr Substanz lieferten 17,6 ccm Stickstoff bei 23° C. und 741 mm Druck.

III. 0,3781 gr Substanz lieferten 0,0974 gr Platin.

IV. 0,1467 gr Substanz lieferten 0,0375 gr Platin.

V. Chlorbestimmung mit Soda und Salpeter: 0,2810 gr Substanz lieferten 0,3177 gr Chlorsilber.

VI. Chlorbestimmung nach Carius: 0,2401 gr Substanz lieferten 0,2713 gr Chlorsilber.

Berechnet für:		Gefunden:				
$(C_{10}H_{14}N_3Cl)_2PtCl_4$	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Mol.-Gew. 762						
C = 31,49 %	30,93	—	—	—	—	— %
H = 3,67 »	—	4,07	—	—	—	— »
N = 11,02 »	—	—	11,25	—	—	— »
Pt = 25,85 »	—	—	—	25,75	25,56	— »
Cl = 27,95 »	—	—	—	--	27,96	27,95 »

Wie aus dem gefundenen Analysenresultat ersichtlich, war das Ergebniss ein unerwartetes, denn die von mir ausgeführten vielen Bestimmungen führten merkwürdiger Weise auf eine Substanz, bei der im Molekül kein Sauerstoff mehr vorhanden sein konnte. Was für ein Vorgang hatte da stattgefunden?

Die Antwort auf diese Frage werde ich weiter unten zu geben suchen. Vorerst war der Schluss zu ziehen, dass auch das Jodid sauerstofffrei sein musste, denn die Elimination konnte nicht beim Prozess der Entjodung stattgefunden haben. Da sich wegen der Labilität der Jodatome das Atomverhältniss durch die Analyse nicht feststellen liess, so versuchte ich mit möglichst reinem Material die prozentische Zusammensetzung der Substanz festzustellen, um dadurch etwaigen Sauerstoffgehalt zu erkennen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,2131 gr Substanz gaben 0,1557 gr Kohlensäure und 0,0595 gr Wasser.

II. 0,2544 gr Substanz lieferten bei 26° C. und 745 mm Druck 17,2 cbm Stickstoff.

III. 0,2659 gr Substanz lieferten 0,3449 gr Jodsilber.

Also in Prozenten:

C = 19,92 %
H = 3,10 »
N = 7,60 »
J = 70,09 »

100,71 %.

Also auch hier wurde durch die Analyse die Abwesenheit des Sauerstoffs bewiesen. Die Bildung dieses neuen äthylirten Perjodides ist nur durch Einwirkung des Jodäthyls auf das Ausgangsmaterial im geschlossenen Rohr bei der angewandten hohen Temperatur möglich, und zwar ist dieselbe folgendermassen zu erklären.

Bei der Aethylirung wird Jodwasserstoffsäure frei; der Wasserstoff derselben wird aber bei der hohen Temperatur

von dem Sauerstoff der Substanz oxydirt, Jod wird frei und dieses wirkt nun auf den äthylirten, sauerstofffreien Körper unter Bildung eines Perjodides ein.

Diese Elimination war für die Beweisführung über die Konstitution der Substanz von grosser Wichtigkeit, denn meine Analysen führten auf eine diäthylirte Substanz, die dem schon von Ladenburg dargestellten und beschriebenen Azimidobenzol analog zusammengesetzt sein musste. In der Ladenburg'schen Formel finden wir nur ein vertretbares Wasserstoffatom, die Diäthylverbindung ist aber leicht durch die Annahme der Ammoniumverbindung zu erklären, eine Annahme, die auch durch die Bildung des Perjodides bestätigt wird.

Der Versuch, aus dem Azimidobenzol zu dem beschriebenen Platindoppelsalze zu gelangen, glückte.

Zunächst wurden die berechneten Mengen von Azimidobenzol, Jodäthyl und Natriumäthylat mehrere Stunden unter Druck bei 100° C. reagiren gelassen. Nach dem Entjoden des Röhreninhalts wurde die filtrirte Lösung durch Abdampfen konzentrirt und darauf mit ein paar Tropfen Platinchlorid versetzt. Sofort fällt ein gelbgefärbtes Platindoppelsalz aus. Eine Probe, in heissem Wasser gelöst, zeigte unter dem Mikroskop dieselbe Krystallform, wie das aus meiner unbekannten Substanz erhaltene Salz. Der Schmelzpunkt liegt bei ca. 250° C.

Eine Platinbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,1139 gr Substanz lieferten 0,0289 gr Platin.

Gefunden:

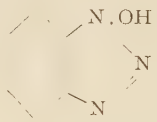
25,37 % Platin

beim ersten Produkt: 25,78 » »

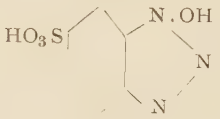
Ein Perjodid liefert das in der Röhre enthaltene normale Jodid, indem man letzteres mit einer Lösung von Jod in Alkohol oder mit einer Jodjodkaliumlösung behandelt. Der Schmelzpunkt dieses liegt ebenfalls bei 75° C.

Dies sowohl, wie das früher dargestellte Perjodid verlieren Jod schon beim Liegen an der Sonne.

Durch obige Analogien ist mit Sicherheit bewiesen, dass sowohl der Körper aus dem Hydrazin des o-Nitranilins als auch der aus dem Hydrazin der o-Nitrosulfanilsäure dem Azimidobenzol analog konstituirt sein müssen, und zwar kommt ersterem die Formel



und dem zuerst von Grandmougin erhaltenen Produkt die Konstitution



zu.

II. Theil.

Einwirkungsprodukt von Kupferchlorür auf die Diazoverbindung der o-Nitrosulfanilsäure.

Vor ca. 10 Jahren machte Sandmeyer die interessante Entdeckung, dass sich die Amidogruppe leicht durch Chlor, Brom, Jod, Cyan ersetzen lässt, indem er auf die Diazoverbindung das entsprechende Kupferoxydulsalz einwirken liess. Es wurde dies für die aromatischen Amine eine Reaktion von weittragendstem Interesse und vielseitiger Anwendung.

Nach Analogie dieses Vorganges versuchte ich, aus Ortho-Nitrosulfanilsaure durch Diazotiren und Einwirkung von Kupferchlorür das Chlorsubstitutionsprodukt zu erhalten. Ich machte hierbei die Beobachtung, dass sich der Hauptmenge nach ein Körper bildete, in dem kein Chlor nachgewiesen werden konnte.

Die Ortho-Nitrosulfanilsäure wurde nach der von R. Nietzki und Ed. Lerch angegebenen Methode diazotirt und in eine überschüssige Kupferchlorürlösung gegossen. Es tritt stürmische Stickstoffentwicklung auf. In der Flüssigkeit ist keine Ausscheidung bemerkbar; auch bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade zeigt sich keine Färbung. Wird die klare Flüssigkeit zur Abscheidung der Sulfosäure mit Kochsalz gesättigt, so erhält man einen gelb gefärbten Niederschlag, der zur Reinigung mit Kalilauge in das im allgemeinen schwerer lösliche Kalisalz umgewandelt wird.

Die Substanz ist chlorfrei:

I. 0,2515 gr Substanz lieferten 0,3818 gr Kohlensäure und 0,0501 gr Wasser.

II. 0,2301 gr Substanz lieferten 15,8 ccm Stickstoff bei 14° C. und 725 mm Druck.

III. 0,2531 gr Substanz lieferten 0,2435 gr Baryumsulfat.

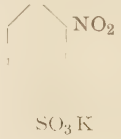
IV. 0,2033 gr Substanz lieferten 0,0732 gr Kaliumsulfat.

Die Analyse ergibt folgende Prozentzahlen:

C = 29,62 %
H = 1,58 »
N = 6,69 »
S = 13,21 »
K = 16,14 »

welche einer Verbindung mit der Bruttoformel: $C_6H_4NKSO_5$ entsprechen.

Es wäre dies, das Ausgangsmaterial in Betracht ziehend, als das Kalisalz der Meta-Nitrobenzolsulfosäure:



anzusehen.

Berechnet für:	Gefunden:			
$C_6H_4NSKO_5$	I.	II.	III.	IV.
C = 29,87 %	29,62	—	—	— %
H = 1,66 »	1,58	—	—	— »
N = 5,80 »	—	6,69	—	— »
S = 13,27 »	—	—	13,21	— »
K = 16,18 »	—	—	—	16,14 »

Die Meta-Nitrobenzolsulfosäure ist schon bekannt und auch Derivate derselben schon dargestellt worden. Ein Vergleich war daher leicht möglich.

Das Chlorür der Meta-Nitrobenzolsulfosäure schmilzt bei 60° C.; das aus meiner Substanz erhaltene Chlorür zeigte aber einen um 100° höher liegenden Schmelzpunkt, auch weichen verschiedene allgemeine Eigenschaften von denen nach der Litteratur bekannten ab, so dass auf Meta-Nitrobenzolsulfosäure nicht wohl geschlossen werden konnte.

Der Analyse nach konnte man auch ein Diphenylderivat annehmen, denn die Differenz im Wasserstoffgehalt der beiden vermutlichen Substanzen ist gering.

Kondensationen von Benzolderivaten in entsprechende Diphenylderivate finden bei den verschiedensten Reaktionen statt und sind besonders häufig von vielen Forschern bei den Diazoverbindungen beobachtet worden. So erhielt z. B. Gasiorowski*) aus Diazobenzolchloriden und Reduktionsmitteln, wie Zinnsalz, Diphenyl; gleichzeitig gewann Gathermann**) Diphenyl in guter Ausbeute aus Diazobenzolsulfat in alkoholischer Lösung beim Behandeln mit Kupferpulver. Hirsch***) wies bei seinen Versuchen zur Darstellung von Phenol aus Diazobenzolsalzen Oxydiphenyl und Amidodiphenyl in beträchtlicher Menge nach. Zu gleichen Resultaten gelangten ferner Bamberger,†) Mohlau,††) Culmann u. A.

Einen grossen Einfluss in dieser Hinsicht sollen in Para-Stellung befindliche, stark elektropositive oder elektronegative Gruppen ausüben.

Die Formel ergibt jetzt folgendes Atomverhältniss:

$$C_{12}\,H_6\,N_2\,K_2\,S_2\,O_{16}.$$

Vergleichen wir nun die oben gefundenen Prozentzahlen mit denjenigen auf diese Formel berechneten, so erhalten wir:

*) Bericht der deutschen chemischen Gesellschaft XVIII. 337.
**) „ „ „ „ „ XXIII. 1226.
***) „ „ „ „ „ XXIII. 3705.
†) „ „ „ „ „ XXVI. 490.
††) „ „ „ „ „ XXVI. 1996.

Berechnet für:	Gefunden:			
$C_{12} H_6 N_2 K_2 S_2 O_{10}$	I.	II.	III.	IV.
C = 30,00 %	29,62	—	—	— %
H = 1,25 »	1,58	—	—	— »
N = 5,83 »	—	6,69	—	— »
S = 13,33 »	—	—	13,21	— »
K = 16,25 »	—	—	—	16,14 »

Auch hier war ein Vergleich mit einem schon von Gabriel und Dambergis*) dargestellten Chlorür einer Dinitrodiphenyldisulfosäure möglich. Der Schmelzpunkt des aus dem Kalisalze mit Phosphorpentachlorid und Phosphortrichlorid erhaltenen Chlorürs stimmte mit dem von Gabriel und Dambergis angegebenen überein, derselbe liegt bei 165,5° C. Das Chlorür ist in Eisessig und Essigäther löslich und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in kurzen Kryställchen aus. Zur Analyse diente ein mehreremals aus Essigäther umkrystallisirtes und bei 100° getrocknetes Präparat. Dasselbe lieferte folgende Resultate:

I. 0,1596 gr Substanz lieferten 0,1908 gr Kohlensäure und 0,0293 gr Wasser.

II. 0,1756 gr Substanz lieferten 10,2 ccm Stickstoff bei 731 mm Druck und 20° C.

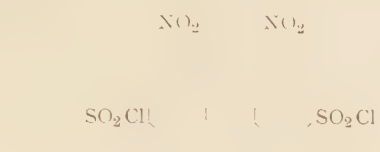
III. 0,1419 gr Substanz lieferten 0,0911 gr Chlorsilber.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{12} H_6 N_2 O_8 Cl_2 S_2$	I.	II.	III.
C = 32,65 %	32,60	—	— %
H = 1,36 »	2,03	—	— »
N = 6,34 »	—	6,53	— »
Cl = 16,09 »	—	—	15,88 »

Da es höchst wahrscheinlich ist, dass der Zusammentritt der beiden Kerne, an der Stelle, wo die Abspaltung der Diazogruppen vor sich geht, stattfindet, so ist der Beweis geliefert,

*) Bericht der deutschen chemischen Gesellschaft XIII. 1408.

dass auch das von Gabriel und Dambergis auf andere Art erhaltene Diphenylderivat folgende Konstitution haben muss:



Zur Darstellung des Reduktionsproduktes wurde der in Wasser gelöste Nitrokörper in warme Zinnchlorürlösung langsam eingegossen. Nach kurzer Zeit setzt sich das Reduktionsprodukt als weisses, schweres, krystallinisches Pulver auf dem Boden des Gefässes nieder. Ist die gelbe Färbung der Lösung verschwunden, so ist die Reduktion beendigt. Durch Umkrystallisiren aus den gewöhnlichen Lösungsmitteln konnte der Körper seiner Unlöslichkeit halber nicht gereinigt werden. Als Sulfosäure löst er sich jedoch leicht in kohlensaurem Alkali und kann so durch mehrmaliges Lösen und Ausfällen mit Säure rein erhalten werden.

Die Analysen des über 100° getrockneten Reduktionsproduktes lieferten folgende Zahlen:

I. 0,1822 gr Substanz lieferten 0,2736 gr Kohlensäure.

II. 0,1630 gr Substanz lieferten 0,2444 gr Kohlensäure und 0,516 gr Wasser.

III. 0,2135 gr Substanz lieferten 0,0762 gr Wasser.

IV. 0,1372 gr Substanz lieferten 10,4 ccm Stickstoff bei 23° C. und 738 mm Druck.

V. 0,1719 gr Substanz lieferten 0,2274 gr Baryumsulfat.

Berechnet für:		Gefunden:				
$C_{12}H_{12}N_2S_2O_6$ (344)		I.	II.	III.	IV.	V.
C =	41,86 %	40,95	40,88	—	—	— %
H =	3,48 »	—	3,51	3,96	—	— »
N =	8,13 »	—	—	—	8,52	— »
S =	18,60 »	—	—	—	—	18,17 »

Ich führe den etwas zu niedrig gefundenen Kohlenstoffgehalt auf das geringe Verbrennungsvermögen der Substanz zurück. Das Reduktionsprodukt zeigt noch saure Eigenschaften, es löst sich in Sodalösung und fällt bei Ueberschuss von Säure wieder aus. Als Amidoderivat kondensirt sich die Diazoverbindung mit Phenolen zu Azofarbstoffen.

Von diesen Nitrosulfodiphenylderivaten sind bis jetzt noch sehr wenige untersucht worden, insbesondere ist man bei ihrem Darstellungsverfahren über die Stellung der Nitrogruppen nicht orientirt. Sollte sich nun das oben beschriebene Darstellungsverfahren solcher Diphenylderivate auch noch bei anderen Substanzen bewähren als bei der Sulfanilsäure, so wäre auf die jeweilige Konstitution mit Leichtigkeit ein Schluss zu ziehen.

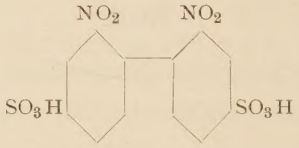
Zusammenstellung der Resultate.

I. Theil.

1. Bei der Einwirkung von Natronlauge auf das Hydrazin der Ortho-Nitrosulfanilsäure erhält man einen Körper von der Zusammensetzung: $C_6 H_3 N_3 O_4 Na_2 S$.
2. Aus dem Natriumsalz kann mit Säuren nur ein Natriumatom abgespalten werden.
3. Die Substanz bildet schwer lösliche Baryum- und Silbersalze.
4. Bei der Einwirkung von Alkali auf das Hydrazin des Ortho-Nitranilins erhält man ebenfalls einen dem obigen analogen Körper von der Zusammensetzung: $C_6 H_5 N_3 O$.
5. Das Bleisalz bildet mit Jodäthyl ein Perjodid von nicht konstanter Zusammensetzung.
6. Aus dem Perjodid erhält man nach vorheriger Entjodung das Platindoppelsalz: $(C_{10} H_{14} N_3 Cl)_2 Pt Cl_4$.
7. Das Platindoppelsalz des Diäthylazimidobenzols erwies sich als identisch mit dem aus obigem Körper dargestellten.

II. Theil.

1. Bei der Einwirkung von Kupferchlorür auf Ortho-Nitrodiazobenzolsulfosäure erhält man Dinitrodiphenyldisulfosäure von folgender Zusammensetzung:



Das Chlorür erwies sich als identisch mit dem schon von Gabriel und Dambergis auf andere Art dargestellten.

2. Bei der Reduktion entsteht das Diamidoprodukt.
3. Bei der Kondensation mit Phenolen können Azofarbstoffe erhalten werden.